

(11)Publication number:

09-109276

(43) Date of publication of application: 28.04.1997

(51)Int.CI.

B29D 17/00 B29C 33/38 G11B 7/26

(21)Application number : 07-268780

(71)Applicant: KAO CORP

(22) Date of filing:

17.10.1995

(72)Inventor: KAMIYAMA KENICHI

ICHIMURA IKUHISA

TSURUGA TETSUYA

(54) MANUFACTURE OF STAMPER FOR OPTICAL DISC

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a high-quality stamper at a high yield by automated steps.

SOLUTION: This method for manufacturing a stamper for an optical disc consists of a photosensitive layer forming step of forming a photosensitive layer after cleaning a substrate, a drying step of drying the photosensitive layer, a photosensitive step of performing photosensitization according to desired data, an electroconductive step of performing an electroconductive process of a surface by electroless plating, and a metal layer forming step of forming a nickel metal layer on an electroconductive surface using an electrocasting method. When performing these steps, under the electroconductive process, at least, the surface is treated with a negative charge neutralizing agent, then is treated with a tin-palladium treating agent, and further, is treated with a promoter to remove the tin component. After that, the surface is treated with an electroless nickel liquid. Every process in the electroconductive step represents a method for manufacturing a stamper for an optical disc using a spin coating process.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

03.04.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examin decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention] [0001]

[The technique in which invention belongs] This invention relates to the manufacture approach of the stamper for optical disks which can manufacture the good stamper for optical disk manufacture by high yield. [0002]

[Description of the Prior Art] The information record original recording (stamper) for manufacturing optical disks, such as a compact disk (CD), CD-ROM, and a videodisk, conventionally is the following, and is made and created. [0003] That is, after carrying out the coat of the positive type photoresist to a glass substrate with a smooth front face so that it may become uniform thickness, forming an optical sensitization layer in it and making it dry this optical sensitization layer, this optical sensitization layer is exposed according to an information signal using a laser beam, a sensitization part is formed, dissolution removal of the sensitization part is carried out by developing with a developer this optical sensitization layer subsequently exposed, and an information signal pit is formed. Next, after electric-conduction--ization-processing the above-mentioned front face in which the above-mentioned information signal pit was formed, a nickel layer is formed by electrocasting, this is exfoliated, and the stamper for manufacture of an optical disk etc. is obtained.

[0004] Although such a stamper production process has been conventionally performed by the isolated system for every down stream processing within a clean room Recently, examination which each process is stored [examination] in one sealed housing, the interior is maintained [examination] at a non-dust condition, and the automatic material handling system which conveys a base material between each process is formed and saved labor [examination] further, and raises productivity greatly is made (Japanese-Patent-Application-No. No. 195764 [six to] official report). [0005] Although the electroless deposition method is used on the occasion of the above-mentioned electric conductionized processing and some kinds of metals, such as silver, copper, nickel, and gold, are known as a metal which may deposit by this electroless deposition method In the electric conduction-ized processing in the manufacture of a stamper mentioned above, there are few defects of a pinhole etc. and nickel with sufficient concordance with the nickel electrocasting film of a back process is used effectively greatly [a degree of hardness]. By the way, in order to make a metal coat form in the front face by the electroless deposition method by using a nonmetal as the plated body generally, the catalyst which serves as a start point of a metaled deposit reaction on this front face as the pretreatment is made to adsorb, and the method of depositing a metal by making this into a nucleus is adopted. Therefore, the big effect about the ability of the adsorbed state and the amount of adsorption of a catalyst nucleus which are formed of the catalyst which the catalyst was made to stick to good [how], or was adsorbed to perform electroless deposition good is done. [0006] It is common to use the tin-palladium system activator containing both tin ion and palladium ion called the socalled catalyst as the above-mentioned catalyst. Although this catalyst is a colloid activator obtained by mixing a palladium chloride with a stannous chloride, in order to make this catalyst stick to a photoresist (for it to have the charge of minus), and a glass front face (for it to have the charge of minus similarly) good and to form a catalyst nucleus, it needs to pretreat. As the approach of the above-mentioned pretreatment, first, since the chemical resistance of this photoresist is not enough when plating, for example on the photoresist front face in manufacture of the abovementioned stamper although the etching processing by the chromium-sulfate acid is mentioned, the front face of this photoresist is degraded greatly and there is a problem of the ability not to make a good pit form. Moreover, in order to solve such a problem, the washing processing agent is developed, but a washing processing agent has the problem that the above-mentioned photoresist cannot be dissolved, or the adsorption power of a surfactant is conversely weak and reforming with the above-mentioned sufficient front face to which the above-mentioned catalyst is made to stick good cannot be performed, in order to show strong alkalinity.

[0007] Moreover, although it is necessary to perform electroless deposition at low temperature if possible, and to

deposit nickel and the precise and uniform nickel layer needed to be made to form when precise surface type-like control like manufacture of a stamper required, by the manufacture approach amount of adsorption of a catalyst was not enough and was not able to form a nickel layer good by low temperature in this way.

[0008] That is, by the manufacture approach of the conventional stamper, altogether, by spin coat processing, electroless deposition was performed good at low temperature, and there was a problem that a good stamper could not be obtained at high yield under the process by which the **** was automated.

[0009] Therefore, the purpose of this invention is to offer the manufacture approach of the stamper which can manufacture a good stamper by high yield under the automated process.

[Means for Solving the Problem] this invention person etc. did the knowledge of the ability to attain the above-mentioned purpose by processing a substrate front face with a minus charge neutralizer first on the occasion of the electric conduction-ized processing performed after a development, as a result of inquiring wholeheartedly that the above-mentioned technical problem should be solved.

[0011] The optical sensitization layer formation process which forms an optical sensitization layer in this substrate after making this invention based on the above-mentioned knowledge and washing a substrate, The desiccation process which dries this optical sensitization layer, and the sensitization process which exposes this optical sensitization layer according to desired data, An electric conduction chemically-modified [which electric-conduction--ization-processes the front face of the substrate which supports this optical sensitization layer that carries out the development of this exposed optical sensitization layer, and remains by the predetermined pattern by the electroless deposition method] degree, In the manufacture approach of the stamper possessing the metal layer formation process which forms a nickel metal layer in this electric-conduction-ized front face by electrocasting for optical disks, it sets to an electric conduction chemically-modified [above-mentioned] degree. The above-mentioned front face is processed with (1) minus charge neutralizer (A) at least. Subsequently (2) After processing by the tin-palladium system processing agent (B), processing with (3) accelerators (C) further and removing a tin component, (4) What is processed with nonelectrolyzed nickel liquid (D) performs electric conduction-ized processing. And the above-mentioned development of an electric conduction chemically-modified [above-mentioned] degree, processing by the above-mentioned minus charge neutralizer (A), It is in offering the manufacture approach of the stamper for optical disks characterized by what each of processings by the above-mentioned tin-palladium system processing agent (B), processings with the abovementioned accelerator (C), and processings with the above-mentioned radio solution nickel liquid (D) is performed for with a spin coat method.

[0012] Moreover, as for this invention, the above-mentioned minus charge neutralizer (A), the above-mentioned accelerator (C), and the above-mentioned radio solution nickel liquid (D) all provide the bottom of a 25-degree C temperature condition with the manufacture approach of the stamper for the above-mentioned optical disks which is acidity, neutrality, or the alkalescence of pH<=9. Moreover, this invention offers the manufacture approach of the above-mentioned stamper for optical disks that the above-mentioned minus charge neutralizer (A) contains the compound which has betaine structure, and a polyoxyethylene alkylamine system compound.

[0013] Moreover, this invention offers the manufacture approach of the stamper for the above-mentioned optical disks that the compound which has the above-mentioned betaine structure is a compound expressed with the following general formula [-izing 3] (it is the same as the above [-izing 1]), and the above-mentioned polyoxyethylene alkylamine system compound is a compound expressed with the following general formula [-izing 4] (it is the same as the above [-izing 2]).

[0014]
[Formula 3]

$$R_2$$

 $|_{\Theta}$
 $R_1 - N - CH_2 COO$
 $|_{R_3}$

(式中、R1、R2及びR3は、それぞれ炭素数1~20の炭化水素基を示す。)

[0015] [Formula 4]

$$R_4-N \underbrace{(CH_2CH_2O)_mH}_{(CH_2CH_2O)_nH}$$

(式中、R₄ は、炭素数 $1 \sim 20$ の炭化水素基を示し、m及びnは、 $m+n=4 \sim 20$ である正数を示す。)

[0016] Moreover, as for this invention, the above-mentioned radio solution nickel liquid (D) comes to contain a nickel sulfate, dimethylamine borane, a malic-acid component, and a succinic-acid component at least, and the processing with the above-mentioned radio solution nickel liquid (D) offers the manufacture approach of the stamper for the above-mentioned optical disks performed without heating.

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the manufacture approach of the stamper for the optical disks of this invention is explained to a detail. The glass base usually used in manufacture of an optical disk as the above-mentioned substrate used in this invention is used.

[0018] Moreover, the layer which applies a photoresist and is formed on the above-mentioned base material as the above-mentioned optical sensitization layer formed in the above-mentioned base material in this invention is mentioned. As this photoresist, although both a negative-mold photoresist and a positive type photoresist can be used, generally positive type photoresists, such as a naphthoquinone azide system photoresist, are used. Moreover, as this positive type photoresist, commercial items, such as the Fuji hunt company make, a trade name "a photoresist HPR204", a product made from SHIPURE, and a trade name "S1800 series", can also be used.

[0019] Moreover, the above-mentioned minus charge neutralizer (A) used in this invention needs to be ** containing the compound which can neutralize this minus charge in the above-mentioned photoresist which is used in order to make the tin-palladium system processing agent (B) mentioned later stick to a substrate front face good, and has a minus charge, and a glass substrate front face. Therefore, as the above-mentioned minus charge neutralizer (A), although the water solution of a quarternary-ammonium-salt system, a betaine system or an amine system especially an amine carboxylic-acid system, and a polyoxyethylene alkylamine system etc. is mentioned, the water solution containing the compound which has betaine structure, especially the water solution containing the compound which has this betaine structure, and a polyoxyethylene alkylamine system compound are mentioned especially preferably. [0020] Although the compound which has the above-mentioned betaine structure is a compound which has both a cation part and an anion part and a carbobetaine system, a sulfo betaine system, and the sulphato betaine system are in a monad as main things, the compound expressed especially with the following general formula [-izing 5] (it is the same as the above [-izing 1] and [-izing 3]) is mentioned preferably.

[Formula 5] R_{2} $|_{\theta}$ $R_{1}-N-CH_{2}COO$ $|_{R_{3}}$

(式中、R1、R2及びR3は、それぞれ炭素数1~20の炭化水素基を示す。)

[0022] In addition, the inside of a formula, R1, and R2 And R3 Although the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20 is shown, it is desirable that it is especially the alkyl group of carbon numbers 8-20.

[0023] moreover, everything but a compound that is expressed with the above-mentioned general formula [-izing 5] as a compound which has betaine structure -- the following -- compound (1) shown in [-izing 6] - (7) etc. -- it is mentioned.

[0024] [Formula 6] $R_6 - N(CH_3)_2 CH_2 COO^-$

(1)

 $R_6 - N(CH_3)_2 C_2 H_4 COO^-$

(2)

 $R_6 - N \overset{\oplus}{H}_2 C_2 H_4 COO^-$

(3)

 $R_8 - N \overset{\oplus}{H}_2 C_2 H_4 COO^-$

(4)

 $R_6 - N(CH_3)_2 CH_2 SO_3^-$

(5)

 $R_6 - N(CH_3)_2 C_2 H_4 SO_3$

(6)

(上記各式中、Ralt、炭素数8~18のアルキル基を示す。)

 $\begin{array}{c}
CH_3\\
\downarrow_{\Theta}\\
R_5-N-CH_2COO\\
\downarrow\\
CH_3
\end{array}$ (7)

(式中、R₅は、炭素数12~18のアルキル基を示す。)

[0025] Moreover, the above-mentioned polyoxyethylene alkylamine system compound is an amine compound which has a polyoxyethylene alkyl chain and an alkyl chain, and the compound specifically expressed with the following general formula [-izing 7] (it is the same as the above [-izing 2] and [-izing 4]) is mentioned.
[0026]

[Formula 7] $R_4 - N$ $(CH_2CH_2O)_mH$ $(CH_2CH_2O)_nH$

(式中、 R_4 は、炭素数 $1\sim20$ の炭化水素基を示し、m及びnは、 $m+n=4\sim20$ である正数を示す。)

[0027] In addition, the inside of a formula and R4 Although the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20 is shown, especially the alkyl group of carbon numbers 8-20 is desirable.

[0028] moreover -- as the example of a compound expressed with the above-mentioned general formula [-izing 7] -- the following -- compound (8) shown in [-izing 8] etc. -- it is mentioned.
[0029]

[Formula 8] $(C_2H_4O) \to H$ $(R_7-N) (C_2H_4O) \to H$ (8)

(式中、m及びnは、それぞれ $1\sim20$ の正数を示す(但し、 $m+n=4\sim20$ である)。また、 R_7 は、炭素数 $4\sim18$ のアルキル基を示す。)

[0030] moreover -- as the above-mentioned polyoxyethylene alkylamine system compound -- the following --

compound (9) shown in [-izing 9] - (12) etc. -- it can also use.

[Formula 9]

$$N - (C_2 H_4 O) + H$$
 (9)

(式中、R7は、前述の通りであり、m'は4~20の正数を示す。)

(式中、Aは、ナトリウム、カリウム、水素イオン等の対アニオンを示し、R₈は、 炭素数1~8のアルキル基を示す。R₇、m及びnは、前述の通りである。)

$$\begin{array}{c|c}
R_8 \\
R_7 & \downarrow & \Theta \\
N - (C_2H_4O)_{m} - H & \bullet \\
R_7 & \bullet \\
\end{array} (11)$$

(式中、R₇、R₈及びm'は前述の通りである。)

$$\begin{array}{c}
CH_2 \\
CH_2 \\
R_7 - N \longrightarrow (C_2H_4O) \longrightarrow H
\end{array}$$

$$(12)$$

(式中、Rrは前述の通りである。)

[0032] Moreover, as a compound which has the above-mentioned betaine structure, commercial items, such as a trade name "ANHI toll 20BS" and the Kao Corp. make, can also be used, and commercial items, such as a trade name "AMITO 320" and the Kao Corp. make, can also be used as the above-mentioned polyoxyethylene alkylamine system compound, respectively.

[0033] As for the blending ratio of coal (weight ratio) of the compound and polyoxyethylene alkylamine system compound which have the above-mentioned betaine structure in the above-mentioned minus charge neutralizer (A), being referred to as 0.1:1-1:1 is desirable. As for the loadings of the compound and polyoxyethylene alkylamine system compound which have the above-mentioned betaine structure in a minus charge neutralizer (A), it is desirable to consider as 0.05 - 5 % of the weight. In addition, the above-mentioned water solution as the above-mentioned minus charge neutralizer (A) In order to contain alcohol, such as isopropyl alcohol and ethanol, and to make especially solubility good The amount of this alcohol used at this time of dissolving each above-mentioned compound in this alcohol beforehand, and mixing in water further It is desirable that it is 50 - 200 % of the weight (it is the 50 - 200 weight section to the component 100 weight sections other than alcohol) to the above-mentioned whole minus charge neutralizer (A).

[0034] Moreover, the colloidal solution called the so-called catalyst containing tin and palladium as the above-mentioned tin-palladium system proces agent (B) used in this invention is mentioned. The colloid activator obtained when this colloidal solution mixes stanhous chloride and a palladium chloride -- it is -- a stannous chloride solution -- compared with the case of being independent, it is quite stable, and a drug solution life is also boiled markedly and is long. As the above-mentioned colloidal solution, either a hydrochloric-acid system tin-palladium system activator or a salt system tin-palladium system activator can be used. Specifically, solutions, such as the "catalyst C" by the Hitachi Chemical Co., Ltd. make, trade name "HS-201B", product [made from SHIPUREI], and trade name "queue POJITTO catalyst 9F" "KYATAPOJITTO 44" Okuno Pharmaceuticals company and "a catalyst A-30", etc. can be used. [0035] moreover, the above-mentioned accelerator (C) used in this invention -- a sulfuric acid, a hydrochloric acid, a sodium hydroxide, and HBF4 etc. -- commercial items, such as accelerators, such as the Hitachi Chemical Co., Ltd. make and a trade name "ADP-501", a product made from SHIPUREI, and a trade name "an accelerator 19", etc. can be used.

[0036] Moreover, the water solution with which the above-mentioned radio solution nickel liquid (D) used in this invention comes to contain nickel salt, a reducing agent, a complexing agent, and a buffer is mentioned. As the above-mentioned nickel salt, although a nickel sulfate or a nickel chloride is common, nickel acetate, nickel carbonate, nickel amiosulfonate, etc. are used. Moreover, as the above-mentioned reducing agent, dimethylamine borane, diethylamine borane, and sodium hypophosphite are used, as the above-mentioned complexing agent, a glycolic acid, a lactic acid, a malic acid, a citric acid, alkali-metal salts, such as these sodium salt, etc. are used for an organic carboxylic acid, hydroxy acid, and a concrete target, and an acetic acid, a propionic acid, dicarboxylic acid, a succinic acid, alkali-metal salts, such as these sodium salt, etc. are used as the above-mentioned buffer. Moreover, in addition to each above-mentioned component, optimum dose addition of the surfactant for stabilizers, such as a lead compound of a minute amount and a sulfur compound, and the improvement in wettability, the pH regulator, etc. can also be carried out further at the above-mentioned radio solution nickel liquid (D).

[0037] Moreover, in order for water-solution ** which comes to contain each following component by the following consistency to make a nickel deposit reaction cause low temperature, especially near a room temperature as the above-mentioned radio solution nickel liquid (D), it is used especially preferably. nickel-sulfate (20 - 40 g/dm3); -- dimethylamine borane or diethylamine borane -- especially -- desirable -- a dimethylamine borane (2 - 4 g/dm3); malic-acid component (a malic acid and this alkali-metal salt) (5 - 15 g/dm3) and a succinic-acid component (a succinic acid and this alkali-metal salt) (10 - 20 g/dm3).

[0038] Moreover, since the adhesion of this photoresist deteriorate, or a pit configuration change with the dissolutions and may degrade the signal engine performance when an alkaline processing agent be use for the above-mentioned photoresist, as for the above-mentioned minus charge neutralizer (A), the above-mentioned accelerator (C), and the above-mentioned radio solution nickel liquid (D), it be all desirable under a 25 - degree C temperature condition that they be neutrality, acidity, or the alkalescence of pH<=9.

[0039] The manufacture approach of the stamper for the optical disks of this invention The optical sensitization layer formation process which forms an optical sensitization layer in this substrate after washing a substrate, The desiccation process which dries this optical sensitization layer, and the sensitization process which exposes this optical sensitization layer according to desired data, The development of this exposed optical sensitization layer is carried out, and it can carry out by performing the metal layer formation process which forms a nickel metal layer in this front face electric-conduction-ized the electric conduction chemically-modified [which electric-conduction--ization-processes the front face of the substrate which supports this optical sensitization layer that remains by the predetermined pattern by the electroless deposition method] degree by electrocasting. Such an approach is the same as the manufacture approach of the conventional stamper.

[0040] ** and it sets to an electric conduction chemically-modified [above-mentioned] degree in the manufacture approach of the stamper for the optical disks of this invention. The above-mentioned front face is processed with (1) minus charge neutralizer (A) at least. Subsequently (2) After processing by the tin-palladium system processing agent (B), processing with (3) accelerators (C) further and removing a tin component, (4) What is processed with non-electrolyzed nickel liquid (D) performs electric conduction-ized processing. Each of the above-mentioned development of an electric conduction chemically-modified [above-mentioned] degree, processing by the above-mentioned minus charge neutralizer (A), processings by the above-mentioned tin-palladium system processing agent (B), processings with the above-mentioned accelerator (C), and processings with the above-mentioned radio solution nickel liquid (D) is performed with a spin coat method.

[0041] Furthermore, if it explains in full detail, processing by the above-mentioned minus charge neutralizer (A) will be performed for the hydrophilic (wettability) improvement in the above-mentioned front face, and charge adjustment, and the above-mentioned processing will be performed by carrying out the spin coat of the above-mentioned minus

charge neutralizer (A) to the above-mentioned front face. Under the present circumstances, as for especially processing temperature, it is desirable to consider \$6-45\$ degrees C 20-50 degrees C, and, at the processing time, it is desirable to consider as for 0.5 - 20 minutes. Moreover, before after termination of the above-mentioned processing performs processing by the above-mentioned tin-palladium system processing agent (B), it is desirable to rinse and to remove the superfluous above-mentioned minus charge neutralizer (A).

[0042] Processing by the above-mentioned tin-palladium system processing agent (B) is performed by carrying out the spin coat of the above-mentioned tin-palladium system processing agent (B) to the above-mentioned front face processed by the above-mentioned minus charge neutralizer (A). Under the present circumstances, as for the processing time, it is desirable to consider as for 0.5 - 20 minutes, and, as for processing temperature, it is desirable to consider as 20-40 degrees C. By performing this processing, it will be in the condition that the catalyst nucleus stuck to the above-mentioned front face.

[0043] Moreover, processing with the above-mentioned accelerator (C) can be performed by carrying out carrying out a spin coat to the above-mentioned front face which processed the above-mentioned accelerator (C) by the above-mentioned tin-palladium system processing agent (B), and making it react to it for 0.5 - 15 minutes etc.

[0044] Moreover, rinsing is desirable before after termination of processing with the above-mentioned accelerator (C) performs processing with the above-mentioned radio solution nickel liquid (D).

[0045] Moreover, as for the processing with the above-mentioned radio solution nickel liquid (D), it is desirable to carry out so that the plating of the thickness of extent which does not have trouble in electrocasting of degree process may be formed. Although especially the thickness of the plating formed does not limit, its about 500-2000A is desirable, and its thing uniform as much as possible is desirable. Moreover, as for the processing time of processing with the above-mentioned radio solution nickel liquid (D), it is desirable that it is for 1 - 10 minutes, and the ordinary temperature (20-30 degrees C) of processing temperature, i.e., carry out, without heating, is desirable. Furthermore, as for the above-mentioned processing, it is desirable to process using above water-solution ** as non-electrolyzed nickel liquid (D), without heating.

[0046] In addition, it is desirable that can use a well-known thing without a limit and any processing usually performs it using the same spin coater in this case especially as a spin coater which performs the above-mentioned development of an electric-conduction chemically-modified [above-mentioned] degree, processing by the above-mentioned minus charge neutralizer (A), processing by the above-mentioned tin-palladium system processing agent (B), the processing with the above-mentioned accelerator (C), and processing with the above-mentioned radio solution nickel liquid (D). Thus, by performing each of each above-mentioned processings with a spin coat method, each processing can be performed simple using the same equipment, and each processing can be performed good, without causing degradation of the processing agent further used in each processing.

[0047] After processing with non-electrolyzed nickel liquid (D) and completing an electric conduction chemically-modified degree, it fully rinses, and by the bath of a nickel sulfamic acid system, perform nickel electrocasting, an about 250-300-micrometer nickel layer is made to form, it exfoliates from glass, and a stamper is completed through washing, rear-face polish, and blanking.

[0048] Next, the manufacture approach of the stamper of the optical disk of this invention is explained concretely, referring to the desirable manufacturing installation used in this invention shown in <u>drawing 1</u>. Here, <u>drawing 1</u> is the schematic diagram in which omitting the details and showing the desirable manufacturing installation used in case the manufacture approach of the stamper of this invention is enforced.

[0049] The manufacturing installation 10 preferably used for this invention shown in drawing 1 A laser beam is irradiated according to the data (information signal) recorded on an optical sensitization layer. The 1st unit 1 which forms the sensitization part according to an information signal, and the input port which throws in a glass substrate from the equipment outside, The 2nd unit 2 which has the desiccation device in which the substrate with which the optical sensitization layer was formed in the front face is dried, the 3rd unit 3 which carries out the coat of the positive type photoresist to a substrate so that it may become with uniform thickness, and forms an optical sensitization layer, and the exposed optical sensitization layer are developed. It has the 4th unit 4 and taking-out opening which electric-conduction--ization-process the front face of the substrate which supports the optical sensitization layer which remains by the predetermined pattern. It comes to provide the 6th unit 6 which carries out the coat of the protection lacquer to the front face of a stamper on which the pit was formed in the 5th unit 5 which forms a metal layer in the electric-conduction--ization-processed front face by electrocasting, and a front face. Furthermore, the conveyance device for conveying a substrate is attached in the above-mentioned manufacturing installation between each unit, the temperature and humidity in equipment are managed uniformly, and it is managed by the non-dust condition.

[0050] And in order to enforce the stamper manufacture approach of this invention using the above-mentioned manufacturing installation, first, the glass substrate as a substrate is thrown into the 2nd unit 2 from the above-

mentioned input port, and this thrown-in glass substrate is conveyed to the 3rd unit 3. And in this 3rd unit 3, the front face of this glass substrate is rinsed, processing of a photoresist and erformed, and an optical sensitization layer is formed (optical sensitization layer formation process). Although spin coat processing, immersion processing, etc. are not limited, when thickness distribution of the photoresist film is taken into consideration, as for the above-mentioned priming and especially the above-mentioned coat processing, it is desirable that spin coat processing performs. Moreover, generally as a primer used in the case of the above-mentioned priming, a silane coupling agent, HMDS (hexamethyldisilazane), etc. are used.

[0051] Next, stoving of the above-mentioned glass substrate with which the coat of the photoresist was carried out and the optical sensitization layer was formed is conveyed and carried out to the 2nd unit 2 (desiccation process).
[0052] After desiccation process termination, the above-mentioned glass substrate is conveyed to the 1st unit 1, and is exposed according to the data (information signal) of a request of the above-mentioned optical sensitization layer using a laser beam, and a sensitization part is formed in the above-mentioned optical sensitization layer of the above-mentioned front face (sensitization process).

[0053] Then, the above-mentioned glass substrate which the above-mentioned optical sensitization layer exposed is conveyed to the 4th unit 4, and negatives are developed by carrying out the spin coat of the developer. Thereby, the above-mentioned sensitization part is removed and the glass substrate (substrate which supports the above-mentioned optical sensitization layer which remains by the predetermined pattern) with which it comes to form the signal pattern to which the above-mentioned optical sensitization layer remained namely, followed the above-mentioned information signal by the predetermined pattern is obtained. Furthermore, an electric conduction chemically-modified degree is performed by performing electric conduction-ized processing mentioned above within this 4th unit 4. The developer and the development approach of arbitration can be used for the above-mentioned developer and the development approach according to the photoresist to be used.

[0054] Next, the glass substrate which performed the above-mentioned electric conduction-ized processing is conveyed to the 5th unit 5, about 200-350 micrometers of nickel layers are formed in the above-mentioned front face by nickel electrocasting, and a metal layer formation process is performed.

[0055] Moreover, the stamper by which the pit of a desired information signal was formed in the front face by [, such as returning to the 6th unit 6, carrying out the coat of the protection lacquer, taking it out again, grinding a rear face, and piercing the garbage of an inside-and-outside periphery,] carrying out after exfoliating the nickel layer by taking out the above-mentioned glass substrate from the above-mentioned manufacturing installation after termination of the above-mentioned metal layer formation process and carrying out washing processing using the exclusive remover of marketing of this nickel layer etc. is obtained.

[0056]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention to a detail further, this invention is not limited to these.

[0057] The water solution which contains each component of the <example of manufacture> [preparation of non-electrolyzed nickel liquid (D)] following by the following consistency was adjusted, and this was made into non-electrolyzed nickel liquid (D). Moreover, ion exchange water was used at this time. pH of the obtained non-electrolyzed nickel liquid was 6.8 under the 25-degree C temperature condition. (Unit: g/dm3)

- Nickel sulfate 30 and sodium succinate 20 and malic acid 10 and dimethylamine borane 4 [0058] [adjustment of a minus charge neutralizer (A-1)] -- 11. of partially aromatic solvents of ion exchange water and ethanol -- receiving -- the above-mentioned compound -- 1g of each, (7) and the above-mentioned compound (8 [the compound which R7 is the alkyl group of a carbon number 18 among a formula, and is m+n=20]) were added so that 3g might be contained, and the water solution of a minus charge neutralizer (A-1) was adjusted. Under the present circumstances, compound (7) Although it was made to dissolve in water, it is the above-mentioned compound (8). It mixed, after making it add and dissolve in the 50 % of the weight water solution of ethanol in consideration of that solubility. In addition, pH of the obtained minus charge neutralizer (A-1) was 7.5 under 25-degree C temperature conditions.

[0059] [adjustment of a minus charge neutralizer (A-2)] -- 11. of ion exchange water -- receiving -- a polyoxyethylene alkylamine system activator, a trade name "AMITO 320", and the Kao Corp. make -- 4g and a betaine system surfactant trade name "ANHI toll 20BS", and the Kao Corp. make -- 1g (it is 1g by solid content weight conversion) was dissolved, and the minus charge neutralizer (A-2) was adjusted. In addition, this minus charge neutralizer (A-2) was what contains an alcohol content about several% of the weight. Moreover, pH of this minus charge neutralizer (A-2) was 7.2 under 25-degree C temperature conditions.

[0060] The disk-like glass substrate of the diameter of 160mm is thrown into the 2nd unit 2 of the manufacturing installation shown in <example 1> drawing 1. After rinsing a substrate in the 3rd unit 3, carry out priming and "a

photoresist S1805" (a trade name, product made from SHIPUREI) is applied to a front face with the spin coat which used the spin coater (optical sensitizate payer formation process). Next, after have followed after desiccation (desiccation process) in the 2nd unit 2, following the information signal in the 1st unit 1 and making it expose alternatively (sensitization process), it conveyed to the 4th unit 4.

[0061] In the 4th unit 4, the above-mentioned glass substrate was installed on the stage of a spin coater by the handling system, and carried out the vacuum suction chuck on the stage. It continued, spin processing of the alkali system developer was carried out, dissolution removal of the sensitization part was carried out, when the predetermined information pit was formed, development was stopped, spin washing was further carried out enough with ultrapure water, and the glass substrate which supports the above-mentioned optical sensitization layer which remains by the predetermined pattern was obtained.

[0062] Next, it processed by carrying out the spin coat of the above-mentioned minus charge neutralizer (A-1) to the front face of the glass substrate which supports the above-mentioned optical sensitization layer which remains by the above-mentioned predetermined pattern, and making it react to it for about 30 seconds. then, after spin rinsing and a tin-palladium system processing agent -- the spin coat was carried out and it processed by making the water solution containing (B) (**** drug industry company make, trade name "Catalyst C")5 % of the weight and 15 % of the weight of concentrated hydrochloric acid react for about 5 minutes. After the above-mentioned processing termination, spin rinsing was carried out, after carrying out the spin coat of the 10 % of the weight water solution of hydrochloric acids to the above-mentioned front face and making it react to it for 90 seconds as an accelerator (C) for removal of a surface tin component, the spin coat was carried out, it processed by carrying out spin rinsing and having made non-electrolyzed nickel liquid (D) react for about 10 minutes at the room temperature of 23 degrees C, and electric-conduction-ized processing was performed. After performing an electric conduction chemically-modified degree, rinsing was performed and it was made to dry by each above-mentioned processing.

[0063] Next, the above-mentioned glass substrate was conveyed to the 5th unit 5, by using this glass substrate as a cathode, electrocasting was performed, about 300-micrometer nickel layer was formed, and the metal layer formation process was performed.

[0064] Next, after having taken out the above-mentioned glass substrate with which the nickel layer as a metal layer was formed from the manufacturing installation, exfoliating this nickel layer from this glass substrate and washing this nickel layer, the coat of the protection lacquer was carried out to the field in which this nickel layer is supplied to the 6th unit 6, and the pit of this nickel layer is formed, rear-face polish and blanking processing were performed, and the stamper was obtained. The signal property with a good place of there being no exterior defect of the obtained stamper, and having evaluated the signal property was acquired. When 500 stampers were produced similarly and those block error rates were measured, it was 2/sec on the average.

[0065] According to the manufacture approach in this example, unattended operation was possible from the optical sensitization layer formation process to the metal layer formation process. And when produced by continuation for 30 days, it could produce an average of 22 days at a time, among those it was 95% and the rate of an excellent article was not that to which a defective also considers electric conduction-ized processings, such as a blemish of a glass substrate, as a cause.

[0066] It replaced with the <example 2> minus charge neutralizer (A-1), and the stamper was manufactured like the example 1 except having used the minus charge neutralizer (A-2). The stamper obtained by this example as well as an example 1 was good.

[0067] In the example 1 of the <example 1 of comparison> book comparison, in order for immersion processing to perform only processing with the non-electrolyzed nickel liquid (D) of an example 1, the nickel cistern of 31. of volume was installed, and the stamper was manufactured as follows.

[0068] Namely, the disk-like glass substrate of the diameter of 160mm is thrown into the 2nd unit 2 of the manufacturing installation shown in <u>drawing 1</u>. After rinsing a substrate in the 3rd unit 3, carry out priming and "a photoresist S1805" (a trade name, product made from SHIPUREI) is applied to a front face with the spin coat which used the spin coater (optical sensitization layer formation process). Next, after having followed after desiccation (desiccation process) in the 2nd unit 2, following the information signal in the 1st unit 1 and making it expose alternatively (sensitization process), it conveyed to the 4th unit 4.

[0069] In the 4th unit 4, the above-mentioned glass substrate was installed on the stage of a spin coater by the handling system, and carried out the vacuum suction chuck on the stage. It continued, spin processing of the alkali system developer was carried out, dissolution removal of the sensitization part was carried out, when the predetermined information pit was formed, development was stopped, spin washing was further carried out enough with ultrapure water, and the glass substrate which supports the above-mentioned optical sensitization layer which remains by the predetermined pattern was obtained.

[0070] Next, it processed by carrying out the spin coat of the above-mentioned miner charge neutralizer (A-1) to the front face of the glass substrate which ports the above-mentioned optical sensition on layer which remains by the above-mentioned predetermined pattern, and making it react to it for about 30 seconds. then, after spin rinsing and a tin-palladium system processing agent — the spin coat was carried out and it processed by making the water solution containing (B) (**** drug industry company make, trade name "Catalyst C")5 % of the weight and 15 % of the weight of concentrated hydrochloric acid react for about 5 minutes. Spin rinsing was carried out, after the above-mentioned processing termination, after carrying out the spin coat of the 10 % of the weight water solution of hydrochloric acids to the above-mentioned front face as an accelerator (C) for removal of a surface tin component and making it react for 30 seconds, spin rinsing was carried out, after making it dry, the above-mentioned nickel cistern was made immersed for 10 minutes, and the nickel layer was formed. By each above processing, after performing an electric conduction chemically-modified degree, it installed in the spin coater again and rinsing and desiccation were performed.

[0071] Next, the above-mentioned glass substrate was conveyed to the 5th unit 5, by using this glass substrate as a cathode, electrocasting was performed, about 300-micrometer nickel layer was formed, and the metal layer formation process was performed.

[0072] Next, after having taken out the above-mentioned glass substrate with which the nickel layer as a metal layer was formed from the manufacturing installation, exfoliating this nickel layer from this glass substrate and washing this nickel layer, the coat of the protection lacquer was carried out to the field in which this nickel layer is supplied to the 6th unit 6, and the pit of this nickel layer is formed, rear-face polish and blanking processing were performed, and the stamper was obtained. Thus, after the production start, although about ten sheets of the beginning showed the good property, the produced stamper needed the treatment of having lengthened immersion time amount, having warmed a cistern, or exchanging nickel liquid, in order for the bath presentation to change and to maintain a good property with stamper production. Moreover, the rate of an excellent article fell to about 60%.

[0073] Although the stamper was manufactured like the example 1, without using the <example 2 of comparison> above-mentioned minus charge neutralizer (A), a good non-electrolyzed nickel coat could not be produced and manufacture of a stamper was not completed.

[0074]

[Effect of the Invention] According to the manufacture approach of the stamper of this invention, a good stamper can be manufactured by high yield under the automated process.

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The optical sensitization layer formation process which forms an optical sensitization layer in this substrate after washing a substrate The desiccation process which dries this optical sensitization layer The sensitization process which exposes this optical sensitization layer according to desired data An electric conduction chemically-modified which electric-conduction--ization-processes the front face of the substrate which supports this optical sensitization layer that carries out the development of this exposed optical sensitization layer, and remains by the predetermined pattern by the electroless deposition method | degree The metal layer formation process which forms a nickel metal layer in this electric-conduction-ized front face by electrocasting Are the manufacture approach of the stamper equipped with the above for optical disks, and it sets to an electric conduction chemically-modified [abovementioned] degree. The above-mentioned front face is processed with (1) minus charge neutralizer (A) at least. Subsequently (2) After processing by the tin-palladium system processing agent (B), processing with (3) accelerators (C) further and removing a tin component, (4) What is processed with non-electrolyzed nickel liquid (D) performs electric conduction-ized processing. The above-mentioned development of an electric conduction chemically-modified. [above-mentioned] degree, processing by the above-mentioned minus charge neutralizer (A), It is characterized by what each of processings by the above-mentioned tin-palladium system processing agent (B), processings with the above-mentioned accelerator (C), and processings with the above-mentioned radio solution nickel liquid (D) is performed for with a spin coat method.

[Claim 2] The above-mentioned minus charge neutralizer (A), the above-mentioned accelerator (C), and the above-mentioned radio solution nickel liquid (D) are the manufacture approach of the stamper for optical disks according to claim 1 all characterized by being acidity, neutrality, or the alkalescence of pH<=9 under a 25-degree C temperature condition.

[Claim 3] The above-mentioned minus charge neutralizer (A) is the manufacture approach of the stamper for optical disks according to claim 1 characterized by containing the compound which has betaine structure, and a polyoxyethylene alkylamine system compound.

[Claim 4] The manufacture approach of the stamper for optical disks according to claim 3 characterized by for the compound which has the above-mentioned betaine structure being a compound expressed with the following general formula [-izing 1], and the above-mentioned polyoxyethylene alkylamine system compound being a compound expressed with the following general formula [-izing 2].

[Formula 1]
$$R_{2}$$

$$|_{\Theta}$$

$$R_{1}-N-CH_{2}COO$$

$$|_{R_{3}}$$

(式中、R1、R2及びR3は、それぞれ炭素数1~20の炭化水素基を示す。)

[Formula 2]

 $R_4-N (CH_2CH_2O)_mH (CH_2CH_2O)_nH$

(式中、 R_4 は、炭素数 $1 \sim 20$ の炭化水素基を示し、m及びnは、 $m+n=4 \sim 20$ である正数を示す。)

[Claim 5] The above-mentioned radio solution nickel liquid (D) is the manufacture approach of the stamper for optical disks according to claim 1 characterized by coming to contain a nickel sulfate, dimethylamine borane, a malic-acid component, and a succinic-acid component at least, and performing processing with the above-mentioned radio solution nickel liquid (D), without heating.

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

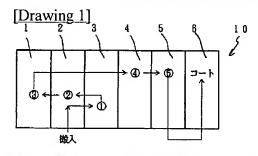
[Drawing 1] Drawing 1 is the schematic diagram in which omitting the details and showing the desirable manufacturing installation used in case the manufacture approach of the stamper of this invention is enforced.

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS



図中、①〜⑥は、各ユニットで以下の各工程が行われることを示す。 ①光感光層形成工程 ②乾燥工程 ③眩光工程

③底光工程 ①導電化工程 ⑤金属層形成工程

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-109276

(43)公開日 平成9年(1997)4月28日

(51) Int.Cl.		識別記号	庁内整理番号	FΙ		技術表示箇所
B 2 9 D	17/00		7726-4F	B29D	17/00	
B 2 9 C	33/38		9543-4F	B29C	33/38	•
G 1 1 B	7/26		8721-5D	G11B	7/26	

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全 10 頁)

		香堂嗣水	木町水 耐水坝の数5 UL (全 10 貝)
(21)出願番号	特願平7-268780	(71)出願人	000000918 花王株式会社
(22)出顧日	平成7年(1995)10月17日		東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
		(72)発明者	
•			栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会 社研究所内
	• •	(72)発明者	市村 育久
			栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会
			社研究所内
·		(72)発明者	教授 鉄也
			栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会
			社研究所内
		(74)代理人	弁理士 羽鳥 修 (外1名)

(54) 【発明の名称】 光ディスク用のスタンパーの製造方法

(57)【要約】

【課題】 自動化された工程の下で、良好なスタンパー を高収率で製造することができるスタンパーの製造方法 を提供すること。

【解決手段】 基板を洗浄した後光感光層を形成する光感光層形成工程と、該光感光層を乾燥させる乾燥工程と、所望のデータにしたがって感光させる感光工程と、現像処理し、表面を無電解メッキ法により導電化処理する導電化工程と、導電化された該表面に電鋳によりニッケル金属層を形成する金属層形成工程とを行うに際して、上記導電化処理は、少なくとも、上記表面を、マイナス電荷中和剤で処理し、次いで、錫ーパラジウム系処理剤で処理し、更に、促進剤で処理して錫成分を除去した後、無電解ニッケル液で処理する、ことにより行い、且つ、上記導電化工程における各処理はは、いずれもスピンコート法により行う光ディスク用のスタンパーの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板を洗浄した後、該基板に光感光層を形成する光感光層形成工程と、該光感光層を乾燥させる乾燥工程と、該光感光層を所望のデータにしたがって感光させる感光工程と、感光された該光感光層を現像処理し、所定のパターンで残存する該光感光層を担持する基板の表面を無電解メッキ法により導電化処理する導電化工程と、導電化された該表面に電鋳によりニッケル金属層を形成する金属層形成工程とを具備する光ディスク用のスタンパーの製造方法において、

上記導電化工程においては、少なくとも、上記表面を、

- (1) マイナス電荷中和剤(A)で処理し、次いで、
- (2) 錫ーパラジウム系処理剤(B)で処理し、更に、
- (3) 促進剤(C)で処理して錫成分を除去した後、
- (4)無電解ニッケル液 (D)で処理する、ことにより 導電化処理を行い、

上記導電化工程における上記現像処理、上記マイナス電荷中和剤(A)による処理、上記錫ーパラジウム系処理 剤(B)による処理、上記促進剤(C)による処理及び*

*上記無電解ニッケル液(D)による処理は、いずれもスピンコート法により行う、

ことを特徴とする光ディスク用のスタンパーの製造方 注

【請求項2】 上記マイナス電荷中和剤(A)、上記促進剤(C)及び上記無電解ニッケル液(D)は、いずれも25℃の温度条件下において酸性、中性又はpH≦9の弱アルカリ性であることを特徴とする請求項1記載の光ディスク用のスタンパーの製造方法。

10 【請求項3】 上記マイナス電荷中和剤(A)は、ベタイン構造を有する化合物とポリオキシエチレンアルキルアミン系化合物とを含有することを特徴とする請求項1 記載の光ディスク用スタンパーの製造方法。

【請求項4】 上記のベタイン構造を有する化合物が、下記一般式〔化1〕で表される化合物であり、上記のポリオキシエチレンアルキルアミン系化合物が、下記一般式〔化2〕で表される化合物であることを特徴とする請求項3記載の光ディスク用のスタンパーの製造方法。 【化1】

(式中、R1、R2及びR3は、それぞれ炭素数1~20の炭化水素基を示す。)

【化2】

$$R_4-N$$
 (CH₂CH₂O)_nH (CH₂CH₂O)_nH

(式中、 R_A は、炭素数 $1 \sim 20$ の炭化水素基を示し、m及Unは、 $m+n=4 \sim 20$ である正数を示す。)

【請求項5】 上記無電解ニッケル液(D)は、少なくとも硫酸ニッケル、ジメチルアミンボラン、リンゴ酸成分及びコハク酸成分を含有してなり、

上記無電解ニッケル液 (D) による処理は、加熱せずに 行うことを特徴とする請求項 1 記載の光ディスク用のス タンパーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術】本発明は、良質な光ディスク製造 用のスタンパーを高収率で製造することができる光ディ スク用のスタンパーの製造方法に関する。

[0002]

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、コンパクトディスク(CD)、CD-ROM、ビデオディスク等の光ディスクを製造するための情報記録原盤(スタンパー)は、例えば以下のようにして作成されている。

【0003】即ち、表面が平滑なガラス基板に、ポジ型フォトレジストを均一な厚さとなるようにコートして光感光層を形成し、該光感光層を乾燥させた後、レーザー光線を用いて該光感光層を情報信号に従って感光させて感光部分を形成し、次いで、感光された該光感光層を現像液で現像することにより感光部分を溶解除去して情報信号ピットを形成する。次に、上記情報信号ピットが形成された上記表面を、導電化処理した後、ニッケル層を電鋳により形成し、これを剥離して光ディスク等の製造用のスタンパーを得る。

【0004】従来、こうしたスタンパー生産工程は、無 塵室内で、各処理工程ごとに独立した装置で行われてき たが、最近、各工程を一つの密封されたハウジング内に 収め、その内部を無塵状態に保ち、さらに、各工程間に 基材を搬送する自動搬送システムを設けて、省力化し、 かつ生産性を大きく向上させる検討がなされている(特 50 願平6-195764号公報)。

20

3

【0005】上記導電化処理に際しては、無電解メッキ法が用いられており、該無電解メッキ法により析出され得る金属としては、銀、鋼、ニッケル及び金等いくつかの種類の金属が知られているが、上述したスタンパーの製造における導電化処理においては、ピンホール等の欠陥が少なく、硬度が大きく、また、後工程のニッケル電鋳膜とのなじみの良い、ニッケルが有効に用いられる。ところで、一般に非金属を被メッキ体として、その表面に無電解メッキ法により金属被膜を形成させるためには、その前処理として該表面に金属の析出反応の開始点となる触媒を吸着させておき、これを核として金属を析出させる方法が採用されている。従って、触媒をいかに良好に吸着させるか、即ち、吸着された触媒により形成される触媒核の吸着状態及び吸着量が無電解メッキが良好に行えるか否かについて大きな影響を及ぼす。

【0006】上記触媒としては、スズイオンとパラジウ ムイオンとの両者を含む、所謂キャタリストとよばれる スズーパラジウム系活性剤を用いるのが一般的である。 該キャタリストは、塩化第一スズと塩化パラジウムを混 合することにより得られるコロイド状活性剤であるが、 該キャタリストをフォトレジスト(マイナスの電荷を持一 つ)、ガラス表面(同じくマイナスの電荷を持つ)に良 好に吸着させて触媒核を形成するためには、前処理をす る必要がある。上記前処理の方法としては、まず、硫酸 ークロム酸によるエッチング処理が挙げられるが、たと えば上記スタンパーの製造におけるフォトレジスト表面 にメッキをする場合等には、該フォトレジストの耐薬品 性が十分でないため、該フォトレジストの表面を大きく 劣化させてしまい、良好なピットを形成させることがで きないという問題がある。また、このような問題を解消 するために、洗浄処理剤が開発されているが、洗浄処理 剤は、強いアルカリ性を示すために、上記フォトレジス トを溶解したり、又は逆に界面活性剤の吸着力が弱く、 上記キャタリストを良好に吸着させるような上記表面の 十分な改質が行えないという問題がある。

【0007】また、スタンパーの製造のような精密な表面形状制御が必要な場合は、なるべく低温で無電解メッキを行い、ニッケルを析出させ、緻密で均一なニッケル層を形成させる必要もあるが、従来のスタンパーの製造方法ではキャタリストの吸着量が十分でなく、このように低温で良好にニッケル層の形成を行うことはできなかった。

【0008】即ち、従来のスタンパーの製造方法では、 上述の自動化された工程の下で、すべてスピンコート処 理で、無電解メッキを低温で良好に行い、高収率で良好 なスタンパーを得ることができないという問題があっ た。

【0009】従って、本発明の目的は、自動化された工

程の下で、良好なスタンパーを高収率で製造することができるスタンパーの製造方法を提供することにある。 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、現像処理後に行う導電化処理に際して、先ず、マイナス電荷中和剤で基板表面を処理することにより上記目的を達成しうることを知見した。

【0011】本発明は、上記知見に基づいてなされたも ので、基板を洗浄した後、該基板に光感光層を形成する 光感光層形成工程と、該光感光層を乾燥させる乾燥工程 と、該光感光層を所望のデータにしたがって感光させる 感光工程と、感光された該光感光層を現像処理し、所定 のパターンで残存する該光感光層を担持する基板の表面 を無電解メッキ法により導電化処理する導電化工程と、 導電化された該表面に電鋳によりニッケル金属層を形成 する金属層形成工程とを具備する光ディスク用のスタン パーの製造方法において、上記導電化工程においては、 少なくとも、上記表面を、(1)マイナス電荷中和剤 (A)で処理し、次いで、(2)錫-パラジウム系処理 剤(B)で処理し、更に、(3)促進剤(C)で処理し・ て錫成分を除去した後、(4)無電解ニッケル液(D) で処理する、ことにより導電化処理を行い、且つ、上記・ 導電化工程における上記現像処理、上記マイナス電荷中 和剤(A)による処理、上記錫ーパラジウム系処理剤 (B) による処理、上記促進剤 (C) による処理及び上 記無電解ニッケル液(D)による処理は、いずれもスピ ンコート法により行う、ことを特徴とする光ディスク用

のスタンパーの製造方法を提供することにある。 【0012】また、本発明は、上記マイナス電荷中和剤(A)、上記促進剤(C)及び上記無電解ニッケル液(D)が、いずれも25℃の温度条件下において酸性、中性又はpH≤9の弱アルカリ性である上記の光ディスク用のスタンパーの製造方法を提供するものである。また、本発明は、上記マイナス電荷中和剤(A)が、ベタイン構造を有する化合物とポリオキシエチレンアルキルアミン系化合物とを含有する上記の光ディスク用スタンパーの製造方法を提供するものである。

【0013】また、本発明は、上記のベタイン構造を有する化合物が、下記一般式〔化3〕(上記〔化1〕と同じ)で表される化合物であり、上記のポリオキシエチレンアルキルアミン系化合物が、下記一般式〔化4〕(上記〔化2〕と同じ)で表される化合物である上記の光ディスク用のスタンパーの製造方法を提供するものである。

[0014] [化3]

(式中、R1、R2及びR3は、それぞれ炭素数1~20の炭化水素基を示す。)

【化4】

[0015]

$$R_4-N$$
 (CH₂CH₂O)_nH (CH₂CH₂O)_nH

(式中、R₄ は、炭素数1~20の炭化水素基を示し、m及びnは、m+n=4~20である正数を示す。)

【0016】また、本発明は、上記無電解ニッケル液(D)が、少なくとも硫酸ニッケル、ジメチルアミンボラン、リンゴ酸成分及びコハク酸成分を含有してなり、上記無電解ニッケル液(D)による処理は、加熱せずに行う上記の光ディスク用のスタンパーの製造方法を提供するものである。

[0017]

【発明の実施の形態】以下、本発明の光ディスク用のスタンパーの製造方法について詳細に説明する。本発明において用いられる上記基板としては、通常光ディスクの製造において用いられるガラス基盤等が用いられる。

【0018】また、本発明において上記基材に形成される上記光感光層としては、上記基材上にフォトレジストを塗布して形成される層等が挙げられる。該フォトレジストとしては、ネガ型フォトレジスト及びポジ型フォトレジストのいずれをも用いることができるが、ナフトキ 30 ノンアジド系フォトレジスト等のポジ型フォトレジストが一般的に用いられる。また、該ポジ型フォトレジストとしては、富士ハント社製、商品名「フォトレジストHPR204」、シプレー社製、商品名「S1800シリーズ」等の市販品を用いることもできる。

*【0019】また、本発明において用いられる上記マイナス電荷中和剤(A)は、後述する錫ーパラジウム系処理剤(B)を、基板表面に良好に吸着させるために用いられるものであり、マイナス電荷を有する上記フォトレジスト及びガラス基板表面における該マイナス電荷を中20 和できる化合物を含む剤である必要がある。従って、上記マイナス電荷中和剤(A)としては、4級アンモニウム塩系、ベタイン系又はアミン系、特にアミンカルボン酸系、ポリオキシエチレンアルキルアミン系の水溶液等

【0020】上記のベタイン構造を有する化合物は、一分子中にカチオン部位とアニオン部位との両方を有する化合物であり、主なものとしてはカルボベタイン系、スルフォベタイン系、スルファトベタイン系があるが、特に下記一般式〔化5〕(上記〔化1〕、〔化3〕と同じ)で表される化合物等が好ましく挙げられる。

が挙げられるが、ベタイン構造を有する化合物を含む水

溶液、特に該ベタイン構造を有する化合物とポリオキシ

エチレンアルキルアミン系化合物とを含有する水溶液

が、特に好ましく挙げられる。

[0021] [化5]

(式中、R1、R2及びR3は、それぞれ炭素数1~20の炭化水素基を示す。)

【0022】尚、式中、R1、R2及びR3は、炭素数1~20の炭化水素基を示すが、特に炭素数8~20のアルキル基であるのが好ましい。

【0023】また、ベタイン構造を有する化合物としては上記一般式(化5)で表される化合物の他に、下記

(化6) に示される化合物(1) ~(7) などが挙げられる。

[0024]

【化6】

 $R_6-N(CH_3)_2CH_2COO^-$ (1)

 $R_6 - N(CH_3)_2 C_2 H_4 COO^-$ (2)

R₈-NH₂C₂H₄COO-(3)

R₆-NH₂C₂H₄COO-(4)

 $R_6 - N(CH_1)_2 CH_2 SO_3^-$ (5)

 $R_6 - N(CH_2)_2 C_2 H_4 SO_3^-$ (6)

(上記各式中、R。は、炭素数8~18のアルキル基を示す。)

CH₃ R₅-N-CH₂COO (7) CH₃

(式中、Roは、炭素数12~18のアルキル基を示す。)

【0025】また、上記ポリオキシエチレンアルキルア ミン系化合物は、ポリオキシエチレンアルキル鎖とアル キル鎖とを有するアミン化合物であり、具体的には下記

*される化合物等が挙げられる。

[0026] 【化7】

一般式〔化7〕(上記〔化2〕、〔化4〕と同じ)で表*30

R₄-N (CH₂CH₂O)_mH

(式中、R4 は、炭素数1~20の炭化水素基を示し、m及びnは、m+n=4~ 20である正数を示す。)

【0027】尚、式中、R4は、炭素数1~20の炭化 水素基を示すが、特に炭素数8~20のアルキル基が好 ましい。・

※物の具体例としては、下記〔化8〕に示される化合物 (8) などが挙げられる。

[0029]

【0028】また、上記一般式〔化7〕で表される化合※40 【化8】

 $R_7 - N \qquad (C_2 H_4 O \xrightarrow{m} H C_2 H_4 O \xrightarrow{m} H$ (8)

(式中、m及Unは、それぞれ $1\sim20$ の正数を示す(但し、 $m+n=4\sim20$ で ある)。また、R1は、炭素数4~18のアルキル基を示す。)

【0030】また、上記ポリオキシエチレンアルキルア ミン系化合物としては、下記〔化9〕に示される化合物

[0031]

【化9】

(9) ~(12) などを用いることもできる。

$$\begin{array}{c|c} R_7 & & \\ \hline R_7 & & \\ \hline \end{array} N - (C_2 H_4 O \xrightarrow{}_m - H$$
 (9)

(式中、 R_1 は、前述の通りであり、m は $4 \sim 20$ の正数を示す。)

$$R^{\dagger}$$

$$R_{7}-N-(C_{2}H_{4}O)_{\overline{m}}H \cdot A \qquad (10)$$

$$(C_{2}H_{4}O)_{\overline{m}}H$$

(式中、Aは、ナトリウム、カリウム、水素イオン等の対アニオンを示し、Raは、 炭素数1~8のアルキル基を示す。R₇、m及びnは、前述の通りである。)

$$\begin{array}{c|c}
R_{4} \\
R_{7} & \downarrow \varphi \\
N-(C_{2}H_{4}O)_{m} & \downarrow A
\end{array}$$
(11)

(式中、R₇、R₈及びm'は前述の通りである。)

$$CH_{2}$$

$$R_{7}-N - (C_{2}H_{4}O) + H$$

$$(12)$$

$$(12)$$

(式中、R1は前述の通りである。)

【0032】また、上記ベタイン構造を有する化合物と しては、商品名「アンヒトール20BS」、花王(株) 製等の市販品を、また、上記ポリオキシエチレンアルキ ルアミン系化合物としては、商品名「アミート32 01, 花王(株) 製等の市販品をそれぞれ用いることも できる。

【0033】上記マイナス電荷中和剤(A)における上 記べタイン構造を有する化合物とポリオキシエチレンア ルキルアミン系化合物との配合割合(重量比)は、0. 1:1~1:1とするのが好ましい。マイナス電荷中和 割(A)中における上記ベタイン構造を有する化合物と ポリオキシエチレンアルキルアミン系化合物との配合量 は、0.05~5重量%とするのが好ましい。尚、上記 マイナス電荷中和剤(A)としての上記水溶液は、イソ プロピルアルコールやエタノールなどのアルコールを含 有していても良く、特に溶解性を良好なものとするため 50 1 B」、シプレイ社製、商品名「キューポジットキャタ

に、上記の各化合物を予め該アルコールに溶解してお き、更に水に混合してもよい、この際の該アルコールの 使用量は、上記マイナス電荷中和剤(A)全体に対して 50~200重量% (アルコール以外の成分100重量 部に対して50~200重量部)であるのが好ましい。 【0034】また、本発明において用いられる上記錫一 パラジウム系処理剤(B)としては、錫とパラジウムと を含む所謂キャタリストと呼ばれるコロイド溶液が挙げ られる。該コロイド溶液は、塩化第一錫と塩化パラジウ ムを混合することにより得られるコロイド状活性剤であ り、塩化第一錫溶液単独の場合と比べて、かなり安定で あり、薬液寿命も格段に長いものである。上記コロイド 溶液としては、塩酸系錫ーパラジウム系活性剤又は食塩 系錫ーパラジウム系活性剤のいずれでも用いることがで きる。具体的には、日立化成社製、商品名「HS-20

リスト9 F」、「キャタポジット44」、奥野製薬社製 「キャタリストC」、「キャタリストA-30」等の溶 液等を用いることができる。

【0035】また、本発明において用いられる上記促進 剤(C)は、硫酸、塩酸、水酸化ナトリウム、HBF4 等や、日立化成社製,商品名「ADP-501」等の促 進剤、シプレイ社製、商品名「アクセレレーター19」 等の市販品等を用いることができる。

【0036】また、本発明において用いられる上記無電 解ニッケル液(D)は、ニッケル塩、還元剤、錯化剤及 び緩衝剤を含有してなる水溶液などが挙げられる。上記 ニッケル塩としては、硫酸ニッケル又は塩化ニッケルが 一般的であるが、その他、酢酸ニッケル、炭酸ニッケ ル、スルファミン酸ニッケル等が用いられる。また、上 記還元剤としては、ジメチルアミンボラン、ジエチルア ミンボラン、次亜リン酸ナトリウムが用いられ、上記錯 化剤としては、有機カルボン酸、オキシカルボン酸、具 体的にはグリコール酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸や、 これらのナトリウム塩等のアルカリ金属塩等が用いら れ、上記緩衝剤としては、酢酸、プロピオン酸、ジカル ボン酸、コハク酸や、これらのナトリウム塩等のアルカ リ金属塩等が用いられる。また、上記無電解ニッケル液 (D) には、上記の各成分に加えて、更に、微量の鉛化 合物、硫黄化合物等の安定剤、ぬれ性向上のための界面 活性剤、pH調整剤等を適量添加することもできる。

【0037】また、上記無電解ニッケル液(D)として は、下記の各成分を下記の密度にて含有してなる水溶液 ①が、低温、特に室温付近でニッケル析出反応をおこさ せるために、特に好ましく用いられる。硫酸ニッケル (20~40g/dm³);ジメチルアミンボラン又は ジエチルアミンボラン、特に好ましくはジメチルアミン ボラン(2~4g/dm³);リンゴ酸成分(リンゴ酸 及びこのアルカリ金属塩) (5~15g/dm³) 及び コハク酸成分(コハク酸及びこのアルカリ金属塩)(1 $0 \sim 20 \, \text{g/dm}^3$).

【0038】また、上記フォトレジストは、アルカリ性 の処理剤を用いると、該フォトレジストの密着性が劣化 するかあるいはピット形状が溶解により変化して信号性 能を劣化させることがあるので、上記マイナス電荷中和 剤(A)、上記促進剤(C)及び上記無電解ニッケル液 40 (D)は、いずれも25℃の温度条件下において中性、 酸性又はpH≤9の弱アルカリ性であるのが好ましい。 【0039】本発明の光ディスク用のスタンパーの製造 方法は、基板を洗浄した後、該基板に光感光層を形成す る光感光層形成工程と、該光感光層を乾燥させる乾燥工 程と、該光感光層を所望のデータにしたがって感光させ る感光工程と、感光された該光感光層を現像処理し、所 定のパターンで残存する該光感光層を担持する基板の表 面を無電解メッキ法により導電化処理する導電化工程

形成する金属層形成工程とを行うことにより実施でき る。このような、方法は従来のスタンパーの製造方法と 同じである。

【0040】而して、本発明の光ディスク用のスタンパ 一の製造方法において、上記導電化工程においては、少 なくとも、上記表面を(1)マイナス電荷中和剤(A) で処理し、次いで、(2) 錫-パラジウム系処理剤

(B)で処理し、更に(3)促進剤(C)で処理して錫 成分を除去した後、(4)無電解ニッケル液(D)で処 理する、ことにより導電化処理を行い、上記導電化工程 における上記現像処理、上記マイナス電荷中和剤(A) による処理、上記錫ーパラジウム系処理剤(B)による 処理、上記促進剤(C)による処理及び上記無電解ニッ ケル液(D)による処理は、いずれもスピンコート法に より行う。

【0041】更に詳述すると、上記マイナス電荷中和剤 (A) による処理は、上記表面の親水性(濡れ性)向上 および電荷調整のために行われるものであり、上記処理 は、上記マイナス電荷中和剤(A)を上記表面にスピン コートすることにより行なう。この際、処理温度は、2 0~50℃、特に25~45℃とするのが好ましく、処 理時間は、0.5~20分間とするのが好ましい。ま た、上記処理の終了後は、上記錫ーパラジウム系処理剤 (B) による処理を行なう前に、水洗を行ない、過剰の 上記マイナス電荷中和剤(A)を除去するのが好まし

【0042】上記錫ーパラジウム系処理剤(B)による 処理は、上記錫ーパラジウム系処理剤(B)を、上記マ イナス電荷中和剤(A)に処理された上記表面にスピン コートすることにより行なう。この際、処理時間は、 0.5~20分間とするのが好ましく、処理温度は、2 0~40℃とするのが好ましい。該処理を行なうことに より、上記表面に触媒核が吸着した状態となる。

【0043】また、上記促進剤(C)による処理は、上 記促進剤(C)を、上記錫ーパラジウム系処理剤(B) により処理した上記表面にスピンコートして、0.5~ 15分間反応させる等して行なうことができる。

【0044】また、上記促進剤(C)による処理の終了 後は、上記無電解ニッケル液(D)による処理を行なう 前に、水洗するのが好ましい。

【OO45】また、上記無電解ニッケル液(D)による 処理は、次工程の電鋳に支障のない程度の厚さのめっき が形成されるように行なうのが好ましい。形成されるめ っきの膜厚は特に限定しないが500~2000 Å程度 が望ましく、極力均一であることが好ましい。また、上 記無電解ニッケル液(D)による処理の処理時間は、1 ~10分間であるのが好ましく、また、処理温度は、常. 温(20~30℃)、即ち、加熱せずに行うのが好まし い。更に、上記処理は、無電解ニッケル液(D)として と、導電化された該表面に電鋳によりニッケル金属層を 50 上記の水溶液①を用い、加熱せずに処理するのが好まし

13

14

い。

【0046】尚、上記導電化工程における上記現像処理、上記マイナス電荷中和剤(A)による処理、上記錫ーパラジウム系処理剤(B)による処理、上記促進剤(C)による処理及び上記無電解ニッケル液(D)による処理を行うスピンコーターとしては、通常公知のものを特に制限なく用いることができ、この際、いずれの処理も、同一のスピンコーターを用いて行うのが好ましい。このように、上記の各処理をいずれもスピンコート法により行うことにより、各処理を同一の装置を用いて簡便に行うことができ、更には各処理において用いる処理剤などの劣化を招くことなく良好に各処理を行うことができる。

【0047】無電解ニッケル液(D)で処理し、導電化工程が終了した後、十分に水洗して、ニッケルスルファミン酸系の浴で、ニッケル電鋳を行い、250~300 μ m程度のニッケル層を形成させ、ガラスから剥離して、洗浄、裏面研磨、打抜きを経てスタンパーが完成する。

【0048】次に、図1に示す本発明において用いられる好ましい製造装置を参照しつつ、本発明の光ディスクのスタンパーの製造方法について具体的に説明する。ここで、図1は、本発明のスタンパーの製造方法を実施する際に用いられる好ましい製造装置を、その細部を省略して示す概略図である。

【0049】図1に示す本発明に好ましく用いられる製 造装置10は、光感光層に記録されるデータ(情報信 号) に従ってレーザー光線を照射して、情報信号にした がった感光部分を形成する第1コニット1、ガラス基板 を装置外部から投入する投入口と、表面に光感光層が形 成された基板を乾燥させる乾燥機構とを有する第2ユニ ット2、基板にポジ型フォトレジストを均一な厚さとな るようにコートして光感光層を形成する第3ユニット 3、感光した光感光層を現像し、所定のパターンで残存 する光感光層を担持する基板の表面を導電化処理する第 4ユニット4、搬出口を有し、導電化処理された表面に 電鋳により金属層を形成する第5ユニット5及び表面に ピットが形成されたスタンパーの表面に保護ラッカーを コートする第6ユニット6を具備してなる。さらに、上 記製造装置には、各ユニット間で基板を搬送するための 搬送機構が取り付けられており、また、装置内の温湿度 は一定に管理され、また、無塵状態に管理されている。 【0050】そして、上記製造装置を用いて本発明のス タンパー製造方法を実施するには、まず、第2ユニット 2に、上記投入口から基板としてのガラス基板を投入 し、投入された該ガラス基板を第3ユニット3に搬送す る。そして、該第3ユニット3において、該ガラス基板 の表面を水洗し、プライマー処理及びフォトレジストの

・硫酸ニッケル

コート処理を行い、光感光層を形成する(光感光層形成 工程)。上記プライマー処理及び上記コート処理は、ス ピンコート処理及び浸漬処理等特に限定されないが、フ ォトレジスト膜の膜厚分布を考慮した場合、スピンコー ト処理により行なうのが好ましい。また、上記プライマ ー処理の際に用いられるプライマーとしては、一般に、 シランカップリング剤、HMDS(ヘキサメチルジシラ ザン)等が用いられる。

【0051】次に、フォトレジストがコートされて光感 光層が形成された上記ガラス基板を、第2ユニット2に 搬送して加熱乾燥する(乾燥工程)。

【0052】乾燥工程終了後、上記ガラス基板を、第1 ユニット1に搬送し、レーザー光線を用いて上記光感光 層を所望のデータ(情報信号)にしたがって感光し、上 記表面の上記光感光層に感光部分を形成する(感光工 程)。

【0053】続いて、上記光感光層が感光された上記ガラス基板を、第4ユニット4に搬送し、現像液をスピンコートすることにより現像する。これにより、上記感光部分が除去され、上記光感光層が所定のパターンで残存する、即ち、上記情報信号に従った信号パターンが形成されてなるガラス基板(所定のパターンで残存する上記光感光層を担持する基板)が得られる。更に、該第4ユニット4内で、上述した導電化処理を施すことにより、導電化工程を行う。上記現像液及び現像処理方法は、用いるフォトレジスト等に応じて任意の現像液及び現像処理方法を採用することができる。

[0054]次に、上記の導電化処理を施したガラス基板を第5ユニット5に搬送し、上記表面にニッケル電鉄によりニッケル層を $200~350~\mu$ m程度形成し、金属層形成工程を行なう。

【0055】また、上記金属層形成工程の終了後、上記 製造装置から上記ガラス基板を取りだし、ニッケル層を 剥離し、該ニッケル層を市販の専用剥離剤等を用いて洗 浄処理した後、第6ユニット6に戻して保護ラッカーを コートし、再び取りだし、裏面を研磨し、内外周の不要 部分を打抜く等することにより、所望の情報信号のピッ トが表面に形成されたスタンパーが得られる。

[0056]

) 【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明 するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0057】<製造例>

[無電解ニッケル液(D)の調製]下記の各成分を下記の密度で含有する水溶液を調整し、これを無電解ニッケル液(D)とした。また、この際、イオン交換水を使用した。得られた無電解ニッケル液のpHは、25 $\mathbb C$ の温度条件下において 6.8 であった。

(単位: g/d m³)

3 0

・コハク酸ナトリウム

・リンゴ酸

・ジメチルアミンボラン

【0058】 〔マイナス電荷中和剤(A-1)の調整〕 イオン交換水とエタノールとの混合溶剤 1 リットルに対 して、上記化合物(7)及び上記化合物(8) (式中、R7 が 炭素数18のアルキル基であり、m+n=20である化 合物〕を、各々1g、3g含有されるように添加して、 マイナス電荷中和剤(A-1)の水溶液を調整した。こ の際、化合物(7) は水に溶解させたが、上記化合物(8) は、その溶解性を考慮してエタノール50重量%水溶液 に添加し溶解させた後、混合した。なお、得られたマイ ナス電荷中和剤(A-1)のpHは、25℃の温度条件 下で7.5であった。

【OO59】 (マイナス電荷中和剤(A-2)の調整) イオン交換水1リットルに対して、ポリオキシエチレン アルキルアミン系活性剤、商品名「アミート320」, 花王 (株) 製4g、及びベタイン系界面活性剤商品名 「アンヒトール20BS」, 花王(株) 製1g(固形分 重量換算で1g)を溶解させて、マイナス電荷中和剤 (A-2) を調整した。なお、該マイナス電荷中和剤 (A-2) は、アルコール分を数重量%程度含むもので あった。また、該マイナス電荷中和剤(A-2)のpH は、25℃の温度条件下で7.2であった。

【0060】<実施例1>図1に示す製造装置の第2ユ ニット2に160mm径のディスク状ガラス基板を投入 し、第3ユニット3で基板を水洗した後、プライマー処 理し、表面に「フォトレジストS1805」(商品名、 シプレイ社製)をスピンコーターを用いたスピンコート により塗布し(光感光層形成工程)、次に第2ユニット 2で乾燥(乾燥工程)後、第1ユニット1で情報信号に したがって選択的に感光させた(感光工程)後、第4ユ ニット4に搬送した。

【0061】第4ユニット4では、上記ガラス基板を、 ハンドリングシステムによりスピンコーターのステージ 上に設置し、ステージ上に真空吸引チャックした。つづ いて、アルカリ系現像液をスピン処理し、感光部分を溶 解除去し、所定の情報ピットが形成された時点で現像を 停止し、更に超純水により十分スピン洗浄して、所定の パターンで残存する上記光感光層を担持するガラス基板 40 を得た。

【0062】次に、上記の所定のパターンで残存する上 記光感光層を担持するガラス基板の表面に、上記マイナ ス電荷中和剤(A-1)をスピンコートして、約30秒 間反応させて処理を行なった。続いて、スピン水洗後、 錫ーパラジウム系処理剤(B)(奥野製薬工業社製,商 品名「キャタリストC」) 5 重量%及び濃塩酸 1 5 重量 %を含む水溶液をスピンコートし、約5分間反応させて 処理を行なった。上記処理終了後、スピン水洗し、表面 の錫成分の除去のため、促進剤(C)として塩酸10重 50 ハンドリングシステムによりスピンコーターのステージ

20

10

(9)

10

4

量%水溶液を、上記表面にスピンコートして、90秒間 反応させた後、スピン水洗し、室温23℃で無電解ニッ ケル液(D)をスピンコートし、約10分間反応させて 処理を行ない、導電化処理を行なった。上記の各処理に より、導電化工程を行なった後、水洗を行い、乾燥させ た。

16

【0063】次に、上記ガラス基板を第5ユニット5に 搬送し、該ガラス基板をカソードとして、電鋳をおこな い約300μmのニッケル層を形成し、金属層形成工程

【0064】次に、金属層としてのニッケル層が形成さ れた上記ガラス基板を製造装置から取り出し、該ニッケ ル層を該ガラス基板から剥離して、該ニッケル層を洗浄 した後、該ニッケル層を第6ユニット6に投入して該ニ ッケル層のピットが形成されている面に保護ラッカーを コートし、裏面研磨、打抜き処理を行い、スタンパーを 得た。得られたスタンパーの外観上の欠陥はなく、ま た、信号特性を評価したところ良好な信号特性が得られ た。同様にしてスタンパーを500枚作製し、それらの ブロックエラーレートを測定したところ、平均で2/s e c であった。

【0065】本実施例における製造方法によれば、光感 光層形成工程から金属層形成工程まで自動運転が可能で あった。そして、30日間連続で生産をおこなったとこ ろ、一日平均22枚づつ生産でき、そのうち良品率は9 5%であり、不良品もガラス基板の傷など導電化処理を 原因とするものではなかった。

【0066】<実施例2>マイナス電荷中和剤(A-1) に代えて、マイナス電荷中和剤(A-2) を用いた 以外は、実施例1と同様にしてスタンパーの製造を行っ た。本実施例により得られたスタンパーも、実施例1と 同様良好なものであった。

【0067】 <比較例1>本比較例1においては、実施 例1の無電解ニッケル液(D)による処理のみを、浸漬 処理により行うため、液量3リットルのニッケル液槽を 設置し、以下のように、スタンパーの製造を行った。

【0068】即ち、図1に示す製造装置の第2ユニット 2に160mm径のディスク状ガラス基板を投入し、第3 ユニット3で基板を水洗した後、プライマー処理し、表 面に「フォトレジストS1805」(商品名、シプレイ 社製)をスピンコーターを用いたスピンコートにより塗 布し(光感光層形成工程)、次に第2ユニット2で乾燥 (乾燥工程)後、第1ユニット1で情報信号にしたがっ て選択的に感光させた(感光工程)後、第4ユニット4 に搬送した。

【0069】第4ユニット4では、上記ガラス基板を、

17

上に設置し、ステージ上に真空吸引チャックした。つづいて、アルカリ系現像液をスピン処理し、感光部分を溶解除去し、所定の情報ピットが形成された時点で現像を停止し、更に超純水により十分スピン洗浄して、所定のパターンで残存する上記光感光層を担持するガラス基板を得た。

【0070】次に、上記の所定のパターンで残存する上記光感光層を担持するガラス基板の表面に、上記マイナス電荷中和剤(A-1)をスピンコートして、約30秒間反応させて処理を行なった。続いて、スピン水洗後、錫ーパラジウム系処理剤(B)(奥野製薬工業社製、商品名「キャタリストC」)5重量%及び濃塩酸15重量%を含む水溶液をスピンコートし、約5分間反応させて処理を行なった。上記処理終了後、スピン水洗し、表面の錫成分の除去のため、促進剤(C)として塩酸10重量%水溶液を、上記表面にスピンコートして、30秒間反応させた後、スピン水洗し、乾燥させた後、上記のニッケル液槽に10分間浸漬させてニッケル層を形成した。以上の各処理により、導電化工程を行った後、再度スピンコーターに設置し、水洗、乾燥を行った。

【0071】次に、上記ガラス基板を第5ユニット5に 搬送し、該ガラス基板をカソードとして、電鋳をおこな い約 300μ mのニッケル層を形成し、金属層形成工程 を行なった。

【0072】次に、金属層としてのニッケル層が形成さ

れた上記ガラス基板を製造装置から取り出し、該ニッケル層を該ガラス基板から剥離して、該ニッケル層を洗浄した後、該ニッケル層を第6ユニット6に投入して該ニッケル層のピットが形成されている面に保護ラッカーをコートし、裏面研磨、打抜き処理を行い、スタンパーを得た。このように、作製したスタンパーは、生産スター()ト後、最初の十枚程度は良好な特性を示したが、浴組成がスタンパー生産に伴ない、変化していき、良好な特性を維持するためには、浸漬時間を長くするか、液槽を加温するか、あるいはニッケル液を交換するといった処置が必要であった。また、良品率は60%程度に低下した。

【0073】 < 比較例2>上記マイナス電荷中和剤 (A) を用いずに、実施例1と同様にしてスタンパーの 製造を行ったが、良好な無電解ニッケル被膜が作製できず、スタンパーの製造ができなかった。

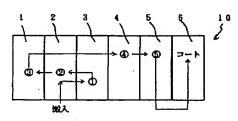
[0074]

【発明の効果】本発明のスタンパーの製造方法によれば、自動化された工程の下で、良好なスタンパーを高収20 率で製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明のスタンパーの製造方法を実施する際に用いられる好ましい製造装置を、その細部を省略して示す概略図である。

【図1】



図中、①〜⑤は、各ユニットで以下の各工程が行われることを示す。 ①)比較光度形成工程 ②乾燥工程 ②乾燥工程 ③数米工程

③聚光工程 ①尊電化工程 ⑤全属層形成工程